

Abstract of Reference (3)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-227965

(43)Date of publication of application : 18.08.1992

(51)Int.Cl. C08L101/00
B29C 43/02
C08J 5/04
C08K 3/22
C08K 7/06
C08K 7/14
// B29K101:00
B29L 31:30

(21)Application number : 03-127737

(71)Applicant : DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing : 30.05.1991

(72)Inventor : YATS LARRY D
GUNDERMAN ROLAND E
KEISER WILLIAM D

(30)Priority

Priority number : 90 530373 Priority date : 30.05.1990 Priority country : US

(54) POLYMERIC COMPOSITE HAVING HIGH FLAMMABILITY RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a reinforced polymeric composite enhanced in flammability resistance and smoking resistance and having a density of 0.25-1.8 g/cc.

CONSTITUTION: A sheety polymeric composite is produced from an aqueous slurry containing a water-insoluble heat-fusible polymer, a fibrous reinforcing material, an inorganic oxygen-containing compound and a binder. This composite satisfies the present Federal Aviation Authority Specification for aircraft cabin interior panels.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Reference (3)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227965

(43) 公開日 平成4年(1992)8月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/00	L S Y	7167-4 J		
B 29 C 43/02		7365-4 F		
C 08 J 5/04		7188-4 F		
C 08 K 3/22	KAE	7167-4 J		
7/06	K C J	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数9(全9頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号	特願平3-127737	(71) 出願人	5900000020 ザ ダウ ケミカル カンパニー THE DOW CHEMICAL COMPANY アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, アボット ロード, ダウ センター 2030
(22) 出願日	平成3年(1991)5月30日	(72) 発明者	ラリー・デイー・ヤツツ アメリカ合衆国ミシガン州48617, クレア, フランクリン・ドライブ 2840
(31) 優先権主張番号	5 3 0 3 7 3	(74) 代理人	弁理士 湯浅 勝三 (外5名)
(32) 優先日	1990年5月30日		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 高度な耐燃性を有するポリマー複合体

(57) 【要約】

【目的】 抗引火性と抗発煙性が強化された、密度0.25~1.8 g/ccを有する強化ポリマー複合体を提供する。

【構成】 水に不溶な熱融合性ポリマー、強化用繊維、無機酸素含有化合物及び結合剤を含む水性スラリーからシート形状のポリマー複合体を製造する。この複合体は航空機キャビン内装用パネルに対する現在の米連邦航空規格(Federal Aviation Authority Specification)を満たす。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 熱融合性ポリマーマトリックス 1
9~86重量% ;
(b) 強化用纖維 10~51重量% ; 及び
(c) 無機酸素含有化合物 複合体の乾量を基準にして
4~30重量%
を含み、
(d) 0.25~1.8 g/ccの密度を有し、
(e) 100 kW-分/m²以下の2分間総発熱量 (two minute total heat release 10
ase) を示すことを含む複合体。

【請求項2】 100 SMOKE/m²以下の最大SMOKE放出率 (maximum rate of SMOKE release) を示す、請求項1記載の複合体。

【請求項3】 無機酸素含有化合物がMg、Ca、Si、Ti、P、Al、Zn、Ti及びCuから成る群から選択された陽イオンを含む請求項1記載の複合体。

【請求項4】 強化用纖維がガラス又は炭素である請求項1記載の複合体。

【請求項5】 100 kW-分/m²以下の2分間総発熱量を有する複合体航空機内装用パネルの製造方法であつて、次の工程：
(a) 水に不溶な熱融合性ポリマー、強化用纖維、無機酸素含有化合物及び結合剤の水性スラリーを形成する工程；
(b) 水性スラリーを凝集させる工程；
(c) 凝集体 (floculate) を脱水して、複合体マットを形成する工程；
(d) マットを乾燥する工程；
(e) 加熱、加圧によって複合体シートを形成する工程；及び (f) 複合体を、一段階で又は二段階以上で、シートによって形成される平面に対して垂直方向に熱成形し、熱膨張させる工程を含む方法。

【請求項6】 水性スラリーの形成前に無機酸素含有化合物を熱融合性ポリマーと一緒にする請求項5記載の方法。

【請求項7】 非団結複合体マット又は予備団結複合体シートを、複合体シートをラミネートに融合させるための熱及び圧力条件下で、団結させる付加的工程を含む請求項6記載の方法。

【請求項8】 少なくとも一つの積層シートがラミネート中の少なくとも一つの他の複合体シートとは異なる組成を有する請求項7記載の方法。

【請求項9】 請求項5記載の方法によって製造された航空機内装用パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】ポリマー炭化水素物質は本来、燃焼傾向を有する。炭化水素ポリマーの引火性は多くの用途へのポリマー物質の使用を限定している。「ポリマー物質」な

50 5005

2

る用語はこの場合に炭化水素ポリマーに限定される。他のポリマー物質、特にケイ素ポリマーも公知であるが、この考察の範囲には含まれない。従属項 (supporting claim) の意味での燃焼に対するポリマー物質の耐火性を強化する先行技術の試みには、炭化水素へのハリド (halide) 置換基の添加がある。難燃性 (fire retardant property) を与えるための典型的なアプローチには、塩素化ビスフェノールの液体樹脂、臭素化ポリグリシジルエーテルの液体樹脂及び臭素化ビスフェノールの樹脂を含む、例えばエポキシポリマーのような、自己消火性熱硬化性樹脂の難燃性層の間にポリマー物質を積層することから成る米国特許第3,493,460号に開示されたアプローチがある。ステレンポリマー、例えば1,2,5,6,9,10ヘキサプロモシクロドデカンのような有機臭素及び2,3-ジメチル-2,3-ジフェノールブテンを含む自己消火性熱可塑性組成物も米国特許第3,420,786号に教えられている。

【0002】人の安全性並びに性質低下の減少の願いによって、耐燃性を示すポリマー物質が駆り出されたと考えられる。引火性 (flammability) 問題は航空運輸業界で特に重要視されている。合衆国連邦航空省 (Federal Aviation Administration) (FAA) は1978年6月に墜落後の環境内で航空機キャビンの占有者が生存する可能性に影響を与える要因を検討する委員会を設立した。この委員会は特別航空機火災及び爆発減少諮問委員会 「Social Aviation Fire and Explosion Reduction (SAFER) Advisory Committee」として知られている。この委員会の最終レポートは1980年6月26日にFAA、第1巻、FAA-ASF-80-4として発表された。このレポートは航空機キャビン構造用の改良材料の開発と、航空機キャビン構造材料の評価をキャビンパネルへの輻射熱の影響に集中することを薦めている。引火性すなわち材料が急激に燃焼する傾向は燃焼プロセスの幾つかの確認可能な段階から成る。

【0003】これらの段階がポリマー物質に加えられた時のこれらの段階の考察はエンサイクロペディア オブ ポリマー サイエンス アンド エンジニアリング (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、ジョン ウィリー アンド サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク、7巻、1987に述べられている。この中では、輻射束 (radiant flux) がポリマー物質の着火における重要なパラメーターと認められている。

【0004】ポリマー物質が着火する最小輻射束報告値を次に挙げる：

着火のための最小輻射束値

物質	輻射束 (kW/m ²)
ポリエチレン	19
ポリ(メチルメタクリレート)	18
ポリオキシメチレン	17
ポリプロピレン	20
ポリスチレン	29
ポリテトラフルオロエチレン	43
ポリウレタンフォーム	16~34
ポリビニルクロリド	21

【0006】 FAAは、SAFER諮詢委員会レポートに答えて、航空機火災の特徴を研究して、航空機キャビン内装材料の着火性に関する決定的な基準を確立した。 FAA基準は引火性に重点を置いており、この理由は引火性と煙発生との間及び引火性と有害放出物との間の相互関係を FAAが主張しているからである。提案された規定 85-10 連邦政府発行官報 (Federal Register)、1985年4月16日 (50 FR 1503) 及び 51 FR 26206, 14 CFR 25.853 (a-1) 及びパート 25 に対する 14 CFR 補遺 F の告知。それ故、FAAによって課せられる安全基準は航空機キャビン材料の引火性に限定されており、煙発生と有害放出物は現在、引火性限界値のみによって間接的に FAA 安全基準に扱われている。乗客 20 名以上の容量の営利的航空機に課せられる基準は 1990 年 8 月現在有効の全ての内装用天井パネル、壁パネル、仕切り、並びにガリー (galleys)、大型キャビネット及び貯蔵コンバーネントの外表面が 35 kW/m^2 の標準入射輻射エネルギー束への 2 分間暴露にわたって全体で 65 kW (kW) - 分/m² (2 分間総発熱率) 以上を放出してはならないことを要求している。さらに、ピーク発熱量は入射輻射束への 5 分間暴露にわたって 65 kW/m^2 を越えてはならない。検査はパート 25 への 35 CFR 補遺 F によって改訂された ASTM E-906 に従わなければならない。

【0007】課せられる基準は上記の大抵の一般的ポリマー物質の着火に必要な最小輻射束を越える。着火に必要な最小輻射束が 35 kW/m^2 である上記ポリマーは一般に航空機内装用構造パネルに適さないと考えられる。

【0008】それ故、ポリマーの構造的フレキシビリティを提供する構造材料、すなわち航空機内装用構造パネルとして機能するために必要な軽量、耐久性及び構造的結合性の特徴を有し、入射輻射束への 5 分間暴露中に 65 kW/m^2 未満のピーク発熱率を示し、標準入射輻射束への最初の 2 分間暴露にわたって 65 kW/m^2 未満の総発熱率を示すポリマーマトリックス複合体が必要と

されている。意外にも、出願人の発明の複合体物質はこの要求を満たし、他の有利な特徴並びに、ここに開示するような、他の有用な特徴及び性質を有する。

【0009】本発明は粒状形の熱融合性ポリマー、強化用物質、結合剤物質、無機酸素含有化合物を含み、特に低い引火性と低い発煙性を示す強化ポリマー複合体を提供する。固体で水に不溶な熱融合性有機ポリマー、強化用物質、結合剤、凝集剤 (floculant) 及び無機酸素含有化合物の水性スラリーを形成することを含む、本発明のポリマーの製造方法も本発明によって提供される。

【0010】本発明の方法によって製造された場合に、複合体は強化用纖維、熱融合性ポリマー、無機酸素含有化合物、結合剤及び任意成分の均一な分布を示す。複合体は開示されたプロセスによる製造を促進する、特に良好な温潤強度を有する。この複合体を加熱及び加圧によってシートに圧縮することができる。複合体及び圧縮シートの多重層を積層して、加熱及び加圧によってラミネートを形成することができる。剥離に安定な、非常に均一な積層製品が得られる。成形製品は複合体の 1 層以上から形成される。

【0011】本発明のプロセスは水性媒質、熱融合性ポリマー粉末又は分散系、強化用纖維及び無機酸素含有化合物を必要とする。選択された結合剤が結合帶電ラテックス (bound charged latex) である場合には、凝集剤が必要である。選択された結合剤がエチレンアクリル酸コポリマーである場合には、pH 調節によって凝集が生ずる。pH 調節の有無に拘わらず、凝集剤を任意に用いてエチレンアクリル酸結合剤を凝集させることができる。本発明に有用な結合剤は結合帶電ラテックス又はエチレンアクリル酸コポリマーの塩の安定な水性分散系の形状でありうる。

【0012】本発明の実施に結合剤として必要なラテックスは、コロイドを安定化するために充分な、但しポリマーを水溶性にするには不充分な量の陰イオン又は陽イオン結合電荷を有する実質的に水に不溶な有機ポリマーの水性コロイド状分散液である。このような量は通

常、ラテックス固体1gにつき結合電荷約0.04～0.60ミリ当量(milliequivalent)である。イオン基又は電荷に関する「ポリマーに結合した」なる用語は脱イオン水に対する透析によってラテックス粒子から脱着されないイオン基又は電荷を意味する。

【0013】「有効(available)」電荷はイオン化可能な基が完全にイオン化した場合にラテックス粒子に与えうる電荷量を意味する。

【0014】イオン基に適用される「pH独立基(pH independent group)」なる用語は、基が広範囲のpH、例えばpH2～12にわたって主としてイオン化形で存在することを意味する。このような基の代表的な基はスルホニウム、スルホキソニウム、イソチオウロニウム、ビリジニウム、第四アンモニウム基、スルフェート及びスルホネット基である。

【0015】本質的に水に不溶な有機ポリマー結合剤のラテックスは、天然又は合成の、ホモポリマー又は2種以上のエチレン系不飽和モノマーのコポリマーであるか、又はこのようなホモポリマーもしくはコポリマーから誘導されうるバックボーンを有する。典型的な有機ポリマーは天然ゴム、例えばスチレン/ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブチルゴム及び、好ましくは室温以下においてフィルム形成性である、不飽和モノマーの他のゴム状もしくは樹脂状ポリマーであるが、特定の場合には加工温度においてフィルム形成性であるポリマーでありうる。非フィルム形成性ポリマーも生成するブレンドがフィルム形成性であるならば、ブレンドとして用いられる。可塑剤(plasticizer)の使用によってフィルム形成性になるポリマーも用いられる。ラテックス形で容易に入手可能なポリマーが好ましく、特に1種以上のエチレン系不飽和モノマーの乳化重合によって製造される疎水性ポリマーが好ましい。このようなポリマーは、ラテックス形である場合に、電子顕微鏡検査によって500～5,000Åの平均粒度を有し、特に800～3,000Åの粒度を有することが好ましい。

【0016】本発明に用いられるラテックスには、ここに参考文献として関係する、ギプス(Gibbs)等の1977年11月1日発行の米国特許第4,056,501号に述べられているラテックスがある。ギプスのラテックスは、粒子の外表面に又は外表面近くに結合陽イオン電荷が存在する、化学的に結合したpH独立陽イオン基を有するコポリマーの薄層によって包まれた、水に不溶な、非イオン有機ポリマーコアである。使用可能な陰イオンラテックスには、乳化重合によって製造されるカルボキシル化スチレン/ブタジエンラテックス及びアクリルラテックスのような製品がある。結合剤は一般に、固体基準で、1～10重量%の複合体を形成するために充分な量で用いられる。好ましいラテックスはフィルムにキャストし、乾燥した場合に比較的低い吸水性と

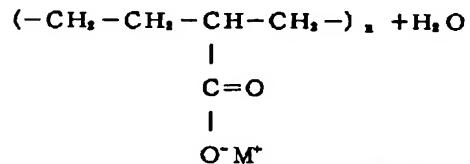
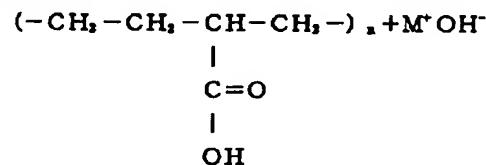
比較的高い温潤引張強さとを有するようなラテックスである。これらのラテックスは、ASTM D-570-63による測定によって、好ましくは約20%未満、さらに好ましくは約16%未満、特に好ましくは約14%未満の24時間吸水値(water-adsorption value)を有する。

【0017】結合剤の他に、凝集剤又は凝固剤(coagulant)を結合剤と共に用いることができる。結合剤、熱融合性ポリマー、強化用繊維及び無機酸素含有化合物から成る分散系を不安定にすることのできる物質が用いられる。通常、陽イオン結合剤、一般的に陽イオンラテックス、を用いた水性系には、部分加水分解した陰イオンポリアクリルアミドが凝集剤として用いられる。陰イオン結合剤、一般的に陰イオンラテックスを用いた水性系の凝集剤としては、陽イオン改質ポリアクリルアミドとジアリルジエチルアンモニウムクロリドが有用である。

【0018】又は、エチレンーアクリル酸コポリマーの水性分散系が結合剤として用いられる。前記コポリマーは水性系に容易に分散しうる塩の形状に充分にあるので便利である。一般に、本発明の結合剤はコポリマー固体の12～30重量%のアクリル酸含量を有するエチレンーアクリル酸コポリマーの塩である。酸含量がコポリマー固体の20重量%であることが好ましい。コポリマーはそれらのそれぞれの塩を形成して水性アンモニウム分散系又は水性アルカリ金属分散系として存在する場合には、水相中に便利に分散される。

【0019】例えば、エチレンーアクリル酸コポリマーは、次の構造図が特徴を示すように、水性分散系中で安定化される。

【0020】



式中、MはNH₄、Na、K、Li等である。エチレンーアクリル酸をMがNH₄である水性アンモニウム分散系に分散させることが好ましい。

【0021】適当な結合剤はダウケミカルカンパニー(Dow Chemical Company)から商標プリマコール(Primacol)で市販されている、コポリマー固体の15～20重量%の可変酸含量を有する水性アンモニウム分散系又は水性アルカリ金属分

散系中の高メルトインデックス (300~3,000) のエチレンアクリル酸コポリマーである。

【0022】本発明は通常固体の熱融合性有機ポリマーをも必要とする。「熱融合性」とは、ポリマー粒子が加熱下で変形して、単一構造体に結合しうることを意味する。

【0023】本発明の熱融合性有機ポリマー成分は疎水性の水に不溶な付加ポリマーであることが好ましい。これらのポリマーは粉末又は水性分散系でありうる。適当な熱融合性有機ポリマーには、例えばポリエチレン；超高分子量ポリエチレン；塩素化ポリエチレン；ポリカーボネート；エチレンとアクリル酸とのビポリマー (b1 polymer)；ポリプロピレン；ナイロン (商品名)；ポリエチレンオキシド樹脂；ポリオキシメチレン；ポリエステル；アクリロニトリル、ブタジエン及びステレンのターポリマー；ポリ塩化ビニル；大きい割合の塩化ビニリデンとこれと共に重合可能な、小さい割合の少なくとも1種の他の α 、 β -エチレン系不飽和モノマーとのビポリマー；ポリフェニレンスルフィド、結晶ポリアミド、ポリエーテルケトン、及びステレンホモポリマー又はコポリマーがある。ポリマー粉末は一般に1~400 μm の範囲内、好ましくは19~79 μm の範囲内の平均粒度を有することが有利である。特に好ましい有機ポリマーは、このようなポリマーを米国特許第4,323,531号の方法によって製造した場合のその重合状態にあるポリオレフィン粉末である。ポリマーのブレンドも当然使用可能である。

【0024】強化用物質には、例えば黒鉛、金属繊維、芳香族ポリアミド、セルロース及びポリオレフィン繊維のような、有機と無機の両方の製品があるが、例えば1/8~1インチ (3.2~25.4 mm) の長さを有するチョップトガラスストレイン (chopped glass strain)、又は一般に約1/32~1/8インチ (0.79~3.2 mm) の長さを有する粉碎ガラス繊維のようなガラス繊維であることが好ましく、有利である。ガラス繊維を熱処理する (heat clean) ことが有利である。耐衝撃性を改良するために、強化用繊維は例えばポリオレフィン樹脂又は澱粉のようなサイジング組成物の薄い被膜をその上に有することができる。シラン カップリング剤、例えばN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランはガラス繊維用の好ましいサイジング化合物である。適当なシラン カップリング剤はダウコーニング コーポレーション (Dow Corning Corporation) (ミシガン州、ミッドランド48640) から商品名Z-6000シリーズ及びZ-1200シリーズのシラン カップリング剤として入手可能である。強化用物質は一般に複合体の10~80重量%を占める。

【0025】水性分散系を完全に混合した後に、凝集剤 50

(時には凝固剤と呼ばれる) を絶えず混合しながら系に加える。ラテックス分散系を不安定にしうる物質ならば如何なる物質も用いることができる。適当な凝集剤の例には、陽イオン系には部分加水分解したポリアクリラミド、陰イオン系にはジアリルジエチルアンモニウムクロリドがある。

【0026】本発明の無機酸素含有化合物は複合体の乾量の5~40重量%の量で存在する。無機酸素含有化合物が5~40重量%の量で存在することが有利である。複合体に複合体コンパウンドを着色するため又は複合体を不透明にするための顔料もしくは染料を含めた、任意成分を加えることもできる。また、例えば酸化防止剤、UV安定剤のような保存剤もそれらの定められた目的のために含められる。付加的な任意成分には、発泡剤、消泡剤、殺菌剤、電磁線吸収剤等をそれらの定められた目的のために含めることができる。任意成分は全て乾燥複合体の10重量%未満の総合量で存在する。

【0027】さらに、複合体の熱融合性ポリマーの一部は、ポリマーマトリックスの熱融合前に複合体に有利な凝集性を与える、合成ポリマー繊維、ペースト又はパルプとして存在しうる。例えば、ポリアミドパルプはフランス特許第2507123-A号に複合体の凝集性に寄与するものとして一般に述べられている。本複合体に有用な、他のポリマー繊維には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリスチレン及びアクリロニトリル/ブタジエン/ステレンコポリマーの繊維がある。好ましい繊維はハイモント コーポレーション (Himont Corporation) からポリエチレン繊維として商標パルペックス (PULPEX) - ETM、ポリプロピレン繊維として商標パルペックス-PTMで市販されている。繊維、ペースト又はパルプとして任意に存在する熱融合性ポリマーの量は総固体を基準にして1~10%、好ましくは3~5%である。

【0028】本発明の複合体は、ポリマーを水性スラリーに加える前に、溶融混合によって熱融合性ポリマーと無機酸素含有化合物とを最初に一緒にすることによって便利にかつ有利に製造される。次に、熱融合性ポリマーと無機酸素含有化合物及び強化用物質を水性媒質中に均一に分散させる。この代わりに、熱融合性ポリマーと無機酸素含有化合物とを、予め一緒にすることなく、水性媒質中に加えることもできる。水性媒質を濃厚にすることが好ましい。水に加えることができる増粘剤は、若干の例をあげると、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アクリルアミドのポリマー、ガム又は粘土である。商標ケルザン (Kellzan) XCTMで市販されている増粘剤はケルコ カンパニー (Kellco Company) から入手可能なキサンタンガムである。増粘化水性スラリーは水性分散系中の固体成分の均一分散を促進する。混合段階で得られる良好な分散から物理的性質の強化が生ずると考えられる。増粘化水の粘度

は1センチポアズ (c p s) より大きいことが好ましい [12 rpmにおけるブルックフィールド (Brookfield) L. V. D. T. によって測定]。1. 5 ~約10 c p sの粘度がさらに好ましい。水性スラリー中に帶電ラテックスの結合剤を用いる場合には、一般にラテックスを強化用物質の後から水性スラリーに加える。粒状形、纖維、ペースト又はパルプとしての熱融合性ポリマーは、無機酸素含有化合物及び任意成分と同様に結合剤の後から加える。水性スラリーへの全ての添加はスラリーを絶えず攪拌しながら行われる。全ての成分が均一に分散されたことが観察されるまで、攪拌を続ける。均一分散固体の連続攪拌スラリーに凝集剤を加える。

【0029】水性系への凝集剤添加量は少なくともラテックス結合剤の結合電荷と釣り合うために必要な量である。スラリー中に凝集剤を均一に混合するために充分に攪拌した後に、スラリーから攪拌機を取り出し、スラリーを凝集または凝固させる。凝固した、希薄な水性混合物を脱水によってシート又はウェブに成形する。

【0030】複合体を形成する固体が均一に分散した水性スラリーが生ずるために必要な時間は、適当な装置において一般に数分間以下である。複合体を形成する固体物質の均一な分散系が均一に分散する速度は容器の形状、混合装置及び混合機の回転速度に依存する。一般に、複合体形成固体は水性媒質中に約2分間で均一に分散され、凝集しがちになる。しかし、ポリマーマトリックス、強化用纖維、酸素含有化合物及び選択した任意成分に依存して、10分程度が必要になることもある。複合体形成固体を含む水性スラリーは、バッチ式での複合体マット製造のために、水性スラリーの0. 1 ~ 5重量%、好ましくは0. 2 ~ 1. 0重量%の固体を一般に含む。連続装置による複合体マットの製造は0. 01 ~ 0. 2重量%、特に0. 05 ~ 0. 1重量%の固体を含む水性スラリーを用いるのが有利である。

【0031】複合体形成固体の水性スラリーの凝集は一般に、凝集剤を水性スラリー中に分散した後、1分間未満に生ずる。

【0032】凝集したスラリーを複合体マット又はシート又はウェブに成形し、製紙方法による慣習的やり方で脱水する。複合体シートは実験室規模のシート型、又は改良フォールドリニール (Fourdrinier) もしくはシリンダー連続製紙装置を用いて複合体固体のシートを成形し、固体から脱水することによって形成される。

【0033】結合剤としてエチレンーアクリル酸コポリマー (EAA) を用いて得られる複合体は結合帶電ラテックス結合剤を用いる複合体と同様な方法で製造される。水性媒質のpHは、EAAの添加前に、アルカリ性条件に、すなわち7より大きいpHに調節する。アルカリ性pH調節は例えば水酸化アンモニウム、水酸化ナト

リウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム及び対応するカリウム化合物のような典型的なアルカリ性化合物の添加によって達成される。複合体形成固体が水性媒質中に均一に分散した後に、水性混合物の固体の凝集又は凝固がEAA結合剤を不安定化する酸の添加によって生ずる。例えば硫酸、硝酸、塩酸及びリン酸のような無機酸、及び例えばカルボン酸 (酢酸、ギ酸、安息香酸、サリチル酸) とジカルボン酸 (ツバキ酸、フタル酸、アジピン酸) のような有機酸が、水性媒質のpHの低下によりEAA結合剤を不安定化させて複合体形成固体を凝固させることに適する。複合体形成固体は、不安定化したならば、製紙方法によってマットに成形することができる。望ましい場合には、例えば部分加水分解した陽イオンポリアクリルアミドのような、陰イオンラテックス結合剤系に適した凝集剤の添加によって凝集を促進することができる。

【0034】脱水した複合体マットをさらに加工して、本発明の有用製品を形成することができる。脱水、乾燥したマットを、ポリマーと非ポリマー複合体固体とを融合させるための熱と圧力の条件下で圧縮して、シートを形成することができる。複合体の積層シートは予め積層されない複合体マットの多重層から予め積層されないマットの融合に用いるような熱と圧力の条件下で製造することができる。複合体の積層シートは予め積層されない複合体シートの多重層から加熱及び加圧によっても製造することができる。

【0035】個々のシートは2 ~ 30 mil (0. 05 ~ 0. 75 mm) の団結厚さ (consolidated thickness) を有しうる。個々のシートと団結シートはロフトされる (lofted) 、すなわちシートによって形成される平面に垂直に増加した寸法を有する。複合体の密度は0. 25 ~ 1. 8 g/ccの範囲内である。複合体はシートによって形成される平面に垂直方向に特徴 (feature) を有する成形体に加熱と加圧によって成形する、すなわち熱成形することができる。熱成形は航空機内装用パネルに必要な、窓用レリーフ (window relief) を含めたセグメントを形成するための複合体シート及びラミネートの特に有用な成形方法である。

【0036】本発明の他の特徴は、ここに参考文献として関係する米国特許第4, 426, 470号、第4, 550, 131号、及び第4, 643, 940号に開示されているが、本発明の範囲を説明するが限定しない下記実施例によってさらに説明される。

【0037】比較例1

水561から出発して、水性スラリーを製造する。ケルコ カンパニーからケルザンXC™なる名称で販売されているキサンタンガム2 gを加えることによって、水を増粘化する。キサンタンガムを2分間絶えず攪拌しながら水中に分散させる。ハイモント コーポレーション

11

からバルベックス PTMなる名称で販売されているポリプロピレン パルプ固体 16.8 g を最初にブレンダー又はハイドロパルバー (hydropulper) の水中に分散させ、増粘化水に加える。ポリプロピレン パルプを 1 分間攪拌することによって、増粘化水に分散させる。

【0038】長さ 3/16 インチ (4.75 mm)、繊維直径 1.3 μm を有するガラス繊維 19.6 g を増粘化水に加える。水の攪拌をさらに 1 分間続けて、ガラス繊維を均一に分散させる。適当なガラス繊維はオーエンスコーニング ファイバーガラス コーブ (Owens Corning Fiberglas Corp.) (米国、オハイオ州、トレド) によって 415 X 6 なる名称で販売されている。

【0039】攪拌水性スラリーに、ハーキュレス コーポレーション (Hercules Corporation) から PF 212 なる名称で販売されている、メルトイインデックス 12、平均粒度 15.0 μm 、陰イオン結合帯電ラテックス結合剤 19.6 g を有するポリプロピレン粉末 32.2 g を有する。ラテックス結合剤はステレン 5.4%、ブタジエン 4.5% 及びフマル酸 1% の乳化重合によって製造され、ダウケミカルカンパニー (Dow Chemical Company) (米国、ミシガン州、ミッドランド) から XD 30570.3 なる名称で入手可能である。水性スラリーの攪拌を 2 分間続け、水性スラリーを均一に分散させる。

【0040】次に、ベツ ラボラトリーズ (Betz Laboratories) (米国、ペンシルバニア州、トレボース) からベツ (Betz) 1260TM なる名称で販売されている改質陽イオンポリアクリルアミド凝集剤 1 g を 0.5% 水溶液として加えることによって水性スラリーを凝集させる。記載する重量は全て固体成分を基準とするものである。水性スラリーに凝集剤を 1.5 分間混合する。

【0041】次に、増粘化水性スラリーを実験室シート成形機で脱水した後に、カレンダーロールのフェルトマットの間で湿式圧縮してさらに脱水する。脱水した複合体マットを 110°C において 2.5 時間乾燥する。乾燥マットは水性スラリーに装入された固体 9.5% より多くを保持することが分かる。

【0042】比較例 2

12

比較例 1 によって製造された乾燥複合体マットを、185 ~ 190°C に予熱したダイ中で、278 psi (19.17 kPa) の圧力において 3.5 分間圧縮し、次に 1389 psi (9.577 kPa) においてさらに 1.5 分間圧縮する。次に、ダイを約 50°C に冷却し、圧力を解放する。得られた団結シートは 1/8 インチ (3.2 mm) の厚さと 1.14 g/cc の密度を有する。

【0043】比較例 3

比較例 2 の圧縮又は団結したランダム繊維複合体シートを 35 kW/m² の輻射エネルギー束に暴露させる。2 分間後の総発熱量と総発煙量を ASTM E-906 によって測定する。標準輻射エネルギー暴露への 5 分間暴露中の最大発熱率も測定する。結果は下記表 1 に示す。

【0044】ASTM E-906 試験はオハイオ州立大学において開発された試験に由来する。この試験は存続しており、「OSU 燃焼試験 (Burn Test)」として一般に知られている。発煙量は SMOKE 単位で測定される。頭字語 SMOKE は標準計量光学的動的放出量 (Standard Metric Optical Kinetic Emission) を表す。SMOKE 単位の 1 種は 1 m 路を通る光の透過率を 10% に減ずる、空気 1 m³ 中の煙粒子の濃度である。発煙試験の結果は発煙率と 5 分間の試験期間にわたる累積発煙量として報告する。

【0045】比較例 4

プレス中の団結シートの温度を低下させる工程まで比較例 2 に従って、圧縮複合体シートを製造する。複合体マットを団結させてシートを形成した後に、プレスの圧縮盤 (press platen) を開放し、圧縮シートの厚さを二倍にし [1/4 インチ (6.35 mm)]、ダイ温度を 2 分間維持する。次に、ダイ温度を 50°C に下げ、サンプルを取り出す。複合体は膨張して、ダイの空隙を満たすことが分かる。複合体シートは 0.7 g/cc の密度と約 0.25 いんち (6.35 mm) の厚さを有する。

【0046】比較例 5

比較例 4 によって製造された複合体シートを比較例 3 の方法によって引火性と発煙性に関して試験する。試験結果は下記表 1 に示す。

【0047】

表1

比較例	ポリプロピレン ポリマーマトリックス 含有複合体	密度 g/c c	2分間- 総発熱量 Kw-分/m ²	最大発熱率 Kw/m ²
C-3	35%ガラス繊維	1. 14	137	139
C-5	35%ガラス繊維	0. 7	120	108
例 1	35%ガラス繊維/ 25%Mg(OH) ₂	1. 5	63	55
2	35%ガラス繊維/ 25%Mg(OH) ₂	0. 72	73	52
4	35%炭素繊維/ 7.5%Mg(OH) ₂	0. 31	73	49
6	35%炭素繊維/ 15%Mg(OH) ₂	0. 31	56	16
7	35%ガラス繊維/ 20%MgO/ZnO 60:40	1. 3	89	195
8	35%ガラス繊維/ 20%MgO/ZnO 60:40	0. 37	100	128

【0048】

2分間総発熱量 SMOKE- 分/m ²	最大発煙率 SMOKE/m ²
57	62
41	42
1	1.5
0.04	1
2.4	42
3.4	42
13	100
8	52

【0049】例1

ランダム繊維複合体マットを比較例1に述べたように製造するが、この場合にはポリプロピレン138gの代わりにMg(OH)₂ 138gを用いて、約25重量%のMg(OH)₂を含むサンプルを製造する。Mg(OH)₂をポリプロピレンと溶融ブレンドし、続いて水性

スラリーの製造に適した粒度に粉碎する。このサンプルを比較例2の方法に従って圧縮する。このようにして製造されたランダム繊維複合体マットは1.5g/c cの密度と1/8インチ(3.2mm)の厚さを有する。圧縮シートを比較例3の方法に従って引火性に関して試験する。

【0050】総発熱量と発熱率は比較例3の総発熱量と発熱率の1/2と見なされる。発煙量の減少はさらに顕著である。試験結果は表1に記載する。

【0051】例2

例1に従って製造されたランダム繊維複合体マットを、比較例4に述べたようにシートの膨脹によって、すなわちシートが形成する平面に対して垂直な膨脹によって圧縮体積の2倍になるようにロフトさせる。ロフトされた複合体シートは0.72g/c cの密度と1/4インチ(6.35mm)の厚さを有する。サンプルをASTM E-906に従って試験する。総発熱量と発熱率は比較例5の総発熱量と発熱率よりも実質的に低いことが観察される。発煙量は1桁より大きく低下する。試験結果は表1に記載する。

【0052】例3

ランダム繊維複合体マットを比較例1に述べたように製造するが、この場合にはガラス繊維196gにフォルタファイルファイバー社(Fortafil Fibre, Inc.) (米国、テネシー州、ロックウッド)から入手可能な、商品名フォルタファイル(Fortafil) 13(C) 1/8インチ0.4で販売されている、繊維長さ1/8インチ(3.2mm)の炭素繊維を補充す

15

る。Mg(OH)₂ 41.5 g を同量のポリマーの代わりに用いる。水性スラリー形成の前に、Mg(OH)₂ をポリプロピレンと溶融混合する。溶融混合されたポリマーとMg(OH)₂ が室温に冷却した後に、水性分散液の形成に適した粒度に粉碎し、この水性分散液から複合体マットを製造する。

【0053】マットのサンプルを比較例2の方法によって圧縮する。このようにして製造されたランダム繊維複合体は1.15 g/ccの密度と1/8インチ(3.2 mm)の厚さを有する。

【0054】例4

例3のランダム繊維複合体を例2の方法に従って密度0.31にまでロフトさせる。サンプルをASTM E-906に従って試験する。試験結果は表1に記載する。

【0055】例5

ランダム繊維複合体マットを例3に従って製造するが、この場合にはポリプロピレンポリマー83 gにMg(OH)₂を補充する。

【0056】マットのサンプルを比較例2の方法に従つて圧縮する。このようにして製造されたランダム繊維複合体は1.17 g/ccの密度と1/8インチ(3.2

10

16

mm)の厚さを有する。例6

例5のランダム繊維複合体を例2の方法に従つて密度0.31 g/ccにまでロフトさせる。サンプルを比較例3の方法に従つて試験する。試験結果は表1に記載する。例7

ランダム繊維複合体を比較例1に従つて製造するが、この場合にはポリプロピレン64 gの代わりにアンゾンアメリカ社(An zon America, Inc.) (ニュージャージー州、フリーホールド)によって商品名オンガード(Ong ard)で販売されているMgO 60%とZnO 40%の混合物を用いる。

【0057】マットのサンプルを比較例2の方法に従つて圧縮する。このようにして製造されたランダム繊維複合体は1.3 g/ccの密度と1/8インチ(3.2 mm)の厚さを有する。圧縮シートを比較例3の方法に従つて引火性に関して試験する。試験結果は表1に記載する。

【0058】例8

例7のランダム繊維複合体を例2の方法に従つて密度0.37 g/ccにまでロフトさせる。サンプルを比較例3の方法に従つて引火性に関して試験する。試験結果は表1に記載する。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 K 7/14	KCK	7167-4J		
// B 29 K 101:00		4F		
B 29 L 31:30		4F		

(72)発明者 ローランド・イー・グンダーマン
アメリカ合衆国ミシガン州48617, クレア,
サウス・グラント 11581

(72)発明者 ウィリアム・デイー・ケイサー
アメリカ合衆国ミシガン州48880, セント・ルイス, サウス・リンカーン・ストリート 220